

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 215 382  
A1

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 86112217.4

⑭ Anmeldetag: 04.09.86

⑮ Int. Cl.: C07D 487/04 , A01N 43/90 ,  
//(C07D487/04,249:00,239:00),(-  
C07D487/04,239:00,231:00)

⑯ Priorität: 17.09.85 DE 3533050

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
25.03.87 Patentblatt 87/13

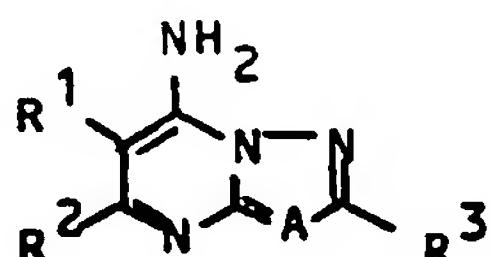
⑱ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑲ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Straße 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑳ Erfinder: Graf, Hermann, Dr.  
Ginsterstrasse 15  
D-6704 Mutterstadt(DE)  
Erfinder: Wahl, Peter, Dr.  
Valentinianstrasse 8  
D-6802 Ladenburg(DE)  
Erfinder: Rentza, Costin, Dr.  
Richard-Kuhn-Strasse 1-3  
D-6900 Heidelberg(DE)  
Erfinder: Sauter, Hubert, Dr.  
Neckarpromenade 20  
D-6800 Mannheim 1(DE)  
Erfinder: Ammermann, Eberhard, Dr.  
Sachsenstrasse 3  
D-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.  
Berliner Platz 7  
D-6703 Limburgerhof(DE)

㉑ 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine und diese enthaltende Fungizide.

㉒ 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine der Formel



EP 0 215 382 A1

worin

R' einen Aryloxy-alkoxy-alkyl-rest, einen Alkoxy-alkoxy-alkyl-rest, einen Alkoxy-alkoxy-alkoxy-alkyl-rest oder einen Dialkyl-amino-alkyl-rest bedeutet, wobei der Arylteil unsubstituiert oder ein-oder mehrfach mit geradkettigem oder verzweigtem Al-

kyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Halogen, Arylalkyl, Arylalkoxy, Dialkylamino oder Alkylarylamino substituiert sein kann,

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Alkyl und

**0 215 382**

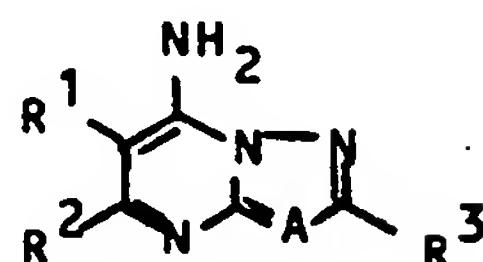
A für =N-, =CH-, =C(Alkyl)-, =CBr-oder =CCl-  
steht.

7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine und diese enthaltende Fungizide

Es ist bekannt, daß 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine, insbesondere das 7-Amino-6-phenyl-5-methyl-[1,2,4]-triazolo[-1,5-a]pyrimidin, pharmakologische Eigenschaften besitzen (US-PS 2 553 500).

Es ist ferner bekannt, 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine, insbesondere das 7-Amino-6-(4-tertiär-butyloxy-1-butyl)-5-methyl-2-methyl-pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin, als fungiziden Wirkstoff zu verwenden (EP 141 317). Seine fungizide Wirkung ist jedoch nicht ausreichend.

Es wurde nun gefunden, daß neue, spezielle 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine der Formel



I,

worin

R<sup>1</sup> einen Aryloxy-alkoxy-alkyl-rest, einen Alkoxy-alkoxy-alkyl-rest, einen Alkoxy-alkoxy-alkoxy-alkyl-rest oder einen Dialkyl-amino-alkyl-rest bedeutet, wobei der Arylteil unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit geradkettigem oder verzweigtem Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Halogen, Arylalkyl, Arylalkoxy, Dialkylamino oder Alkylarylarnino substituiert sein kann,

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Alkyl und

A für =N-, =CH-, =C(Alkyl)-, =CBr-oder =CCl- steht,

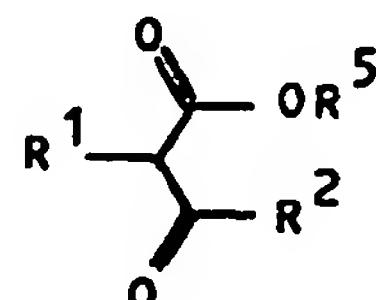
die bekannten Verbindungen in ihrer fungiziden Wirkung, insbesondere bei Oomyceten, übertreffen.

R<sup>1</sup> bedeutet beispielsweise (Phenyl-oder Naphthyl)-oxy-(C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>)-alkyl mit geradkettigen oder verzweigten Alkylenresten, bei denen Phenyl bzw. Naphthyl ein- oder mehrfach mit

geradkettigem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Fluor, Chlor, Brom, Aryl-(C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>)-alkyl, Aryl-(C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>)-alkoxy, Di-(C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-alkyl)amino oder (C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkyl)-aryl-amino substituiert sein kann; Aryl bedeutet vorzugsweise Phenyl oder 1-oder 2-Naphthyl. R<sup>1</sup> kann weiter sein: (C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>)-alkyl; (C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>)-alkyl, wobei Alkoxy bzw. Alkyl wiederum geradkettig oder verzweigt sein kann; oder Di(C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-alkyl)-amino-(C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>)-alkyl.

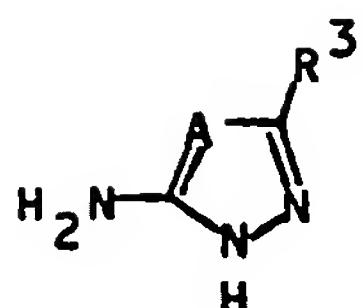
Für die Reste R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> stehen beispielsweise Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkyl, wobei Methyl bevorzugt ist.

7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine der Formel I erhält man beispielsweise, indem man einen entsprechend substituierten  $\beta$ -Ketoester der Formel II



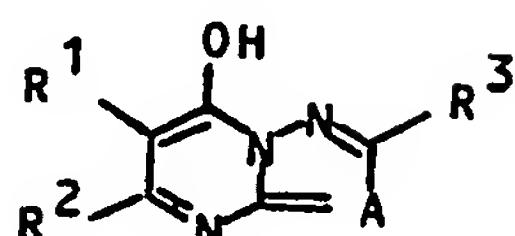
II,

(R<sup>1</sup> steht für einen niederen Alkyrest) mit einem entsprechenden Amino-azol der Formel III



III,

zu Kondensationsprodukten der Formel V



V,

15

umsetzt und diese an der Hydroxigruppe halogeniert und mit Ammoniak umsetzt (Verfahren A).

Die Darstellung der  $\beta$ -Ketoester (II) kann, wie in Organic Synthesis Coll. Vol. 1, S. 248, oder in DOS 3 227 388 beschrieben, durchgeführt werden. Ihre Umsetzung (Kondensation) mit den Aminoazolen - (III) kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole wie Ethanol, Propanole, Butanole, Glykole oder Glykolmonoether, Diethylenglykole oder deren Monoether, Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dibutylformamid, N,N-Dimethylacetamid, niedrige Alkansäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Frage. Die Umsetzungstemperatur liegt i.a. zwischen 50 und 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 150°C, wenn in Lösung gearbeitet wird.

Die Kondensationsprodukte fallen meist in reiner Form an und werden nach dem Waschen (z.B. mit dem gleichen Lösungsmittel oder mit Wasser) und anschließendem Trocknen mit z.B. Phosphorhalogeniden, vorzugsweise bei 50 bis 150°C in

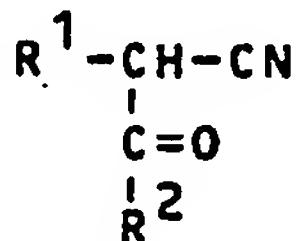
Überschüssigem Phosphoroxitrichlorid, bei Rückflußtemperatur halogeniert. Hierbei kann eine Base, beispielsweise N,N-Dimethyl-anilin, in stöchiometrischer Menge oder im Überschuß zugesetzt werden. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Phosphoroxitrichlorids wird mit Eiswasser, gegebenenfalls unter Zusatz eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels, behandelt und gegebenenfalls die Base durch Extraktion mit Salzsäure entfernt.

Das schließlich gewonnene Chlorierungsprodukt ist meist sehr rein und wird daher am besten unmittelbar mit Ammoniak zu den neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidinen umgesetzt. Dies geschieht vorzugsweise mit 1-bis 10-molarem Überschuß an Ammoniak unter Druck (bis zu 100 bar) oberhalb von etwa 100°C und ggf. in einem Lösungsmittel.

Die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine stellen sich i.a. als kristalline Verbindungen dar, die unmittelbar in gut reiner Form anfallen.

Man kann die 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine - (I) auch herstellen, indem man entsprechend substituierte  $\alpha$ -Acyl-nitrile der Formel

40



IV,

mit Aminoazolen der Formel (III) umsetzt (Verfahren B), wobei wiederum entweder ohne oder mit einem Lösungsmittel gearbeitet wird. Die Lösungsmittel und die Verarbeitungsbedingungen entsprechen weitgehend den für das Verfahren A empfehlenswerten. Bei dem Verfahren B erhält man die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine unmittelbar; sie werden, gegebenenfalls nach Verdampfen des Lösungsmittels oder Verdünnen mit Wasser, als kristalline, meist sehr reine Verbindungen isoliert. Bei Verwendung von niederen Al-

kansäuren (Fettsäuren) als Lösungsmittel ist es zweckmäßig, gegebenenfalls nach teilweisen Verdampfen des Überschusses, die Reste der Säure zu neutralisieren.

Die für die Herstellung der 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine benötigten substituierten  $\alpha$ -Acyl-nitrile (VI) sind teilweise bekannt; im Einzelfalle unbekannte solche Nitrile können mit bekannten Methoden aus Nitriilen mit  $\alpha$ -ständigem Wasserstoff und Carbonsäureestern mit starken Basen, z.B. Alkali-

hydriden, Alkaliamiden oder Metallalkylen hergestellt werden (J. Amer. Chem. Soc. 73, (1951), S. 3768).

#### Herstellbeispiel

##### -Verfahren A -

7-Amino-5-methyl-6-[2-(2-methoxy-1-ethoxy)-1-propyl]-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pyrimidin (entspricht Beispiel Nr. 97 der Tabelle)

a) 7-Hydroxy-5-methyl-6-[2-(2-methoxy-1-ethoxy)-1-propyl]-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pyrimidin

43,6 g 86proz. (entspricht 37,5 g 100proz. Material, 161 mmol) 2-[2-(2-Methoxy-1-ethoxy)-1-propyl]-acetessigsäuremethylester lässt man mit 16,8 g (200 mmol) 3-Amino-1H-1,2,4-triazol in 300 ml Propionsäure 24 Stunden bei 60°C unter Schutzgas reagieren. Nach Abkühlen wird in Eiswasser eingerührt, mit 2 n-NaOH neutralisiert und ein eventueller Niederschlag abfiltriert. Die wäßrige Phase wird viermal mit Methylenechlorid extrahiert, getrocknet und eingedampft. Das erhaltene Öl verreibt man mit Diethylether, wobei Kristalle abschieden werden, die man absaugt und trocknet; Ausbeute 17,5 g (41 % der rechnerisch möglichen Menge), Schmp. 127 - 128°C. Nach dem Infrarotspektrum liegt die Substanz überwiegend als 7-Oxo-4H-Tautomer vor.

b) 7-Chlor-5-methyl-6-[2-(2-methoxy-1-ethoxy)-1-propyl]-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pyrimidin

16,0 g (56,2 mmol) der nach Vorschrift a) erhaltenen Vorstufe werden 20 Stunden lang in 300 ml Phosphoroxytrichlorid gekocht. Überschüssiges Phosphoroxytrichlorid wird danach abdestilliert. Den Rückstand behandelt man zuerst mit Wasser, dann mit wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung. Man extrahiert mehrmals mit Methylenchlorid und den Extrakt mehrmals mit Wasser. Nach Trocknen und Eindampfen liefert letztere 12,5 g eines Öls (78 %, bezogen auf die Vorstufe), das ohne weitere Reinigung für die nächste Stufe c) verwendet wird.

c) Wirkstoff, entspricht Beispiel 97 der Tabelle

Auf eine Lösung von 12,0 g (42,1 mmol) Chlorverbindung aus b) lässt man in 200 ml trockenem 1,4-Dioxan 460 mmol gasförmigen Ammoniak im Autoklaven bei (anfangs) 100 bar während 60 Stunden bei 130°C einwirken. Nach Abkühlen und

Entspannen wird in Wasser aufgenommen, mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert, getrocknet und abdestilliert. Den Rückstand reibt man mit n-Pentan an und erzielt so 5,0 g (45 %, bezogen auf die Chlorverbindung) kristallines Material (Schmp. 143-144°C).

#### Herstellbeispiel

##### -Verfahren B -

7-Amino-5-methyl-6-[3-[2-(2,4,6-trichlorphenoxy)-1-ethoxy]-1-propyl]-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pyrimidin (Beispiel Nr. 8 der Tabelle)

a) 2-Acetyl-5-[2-(2,4,6-trichlorphenoxy)-1-ethoxy]-valeriansäurenitril

20 245 g (760 mmol) 5-[2-(2,4,6-trichlorphenoxy)-1-ethoxy]-valeriansäurenitril werden in 1 l trockenem Tetrahydrofuran gelöst und unter Schutzgas auf -68°C abgekühlt. Binnen 3 Stunden tropft man 572 ml 1,5-molare n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan zu (entspricht 858 mmol n-Butyllithium) und röhrt weitere 3 Stunden bei -60°C. Anschließend werden langsam 74,0 ml (88,7 g; 758 mmol) trockenes Ethylacetat, gelöst in 200 ml trockenem Tetrahydrofuran, zugegeben. Man beläßt wiederum 3 Stunden bei -60°C und lässt über Nacht auf Zimmertemperatur kommen. Durch vorsichtiges Zusetzen von Wasser wird überschüssiges Butyllithium vernichtet und durch Zugabe von 2 N-Salzsäure ein pH-Wert von vier eingestellt. Danach trennt man die organische Phase ab, wäscht mit Wasser, trocknet und engt ein. Als Rückstand verbleiben 267 g gelbes Öl (Rohausbeute 73 %), das für die Umsetzung b) ohne weiteres eingesetzt werden kann.

40

b) Wirkstoff, entsprechend Beispiel 8 der Tabelle

45 Die Gesamtmenge (732 mmol) des, wie vorstehend beschrieben, hergestellten α-Acetyl-nitrils wird mit 61,5 g (731 mmol) 3-Amino-1H-1,2,4-triazol 24 Stunden lang in 1,0 l siedender Propionsäure gehalten. Danach lässt man abkühlen, filtriert und engt ein. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen, bis die wäßrige Phase neutral reagiert, getrocknet und eingedampft. Es resultieren 188 g - (53 %, bezogen auf das Nitril) kristallinen Materials (Schmp. 193-194°C).

55

#### Herstellbeispiel

**-Verfahren B -**

7-Amino-5-methyl-6-[2-[N-(3,5,5-trimethyl-1-hexyl)-N-methyl-amino]-1-ethyl]-[1,2,4]triazolo[1,5-a]-pyrimidin (Beispiel Nr. 125)

a) 2-Acetyl-4-[N-(3,5,5-trimethyl-1-hexyl)-N-methyl-amino]-buttersäurenitril

31,3 g (139,5 mmol) 4-[N-(3,5,5-trimethyl-1-hexyl)-N-methyl-amino]-buttersäurenitril werden, wie vorstehend beschrieben, in 300 ml trockenem Tetrahydrofuran zuerst mit 103 ml 1,5 M n-Butyllithium-Lösung (154 mmol) und dann mit 13,7 ml (12,4 g; 141 mmol) trockenem Ethylacetat in 50 ml Tetrahydrofuran bei -68°C zur Reaktion gebracht. Bei der Aufarbeitung wird mit 2 N-Salzsäure pH 6 eingestellt. Nach Abdampfen des Solvens verbleiben 33,0 g (Rohausbeute 88 %) eines Öls, das ohne weiteres für das Folgeprodukt verwendet wird.

**b) Wirkstoff entsprechend Beispiel 125**

Die Gesamtmenge (124 mmol) des erhaltenen Nitrils setzt man mit 10,4 g (124 mmol) 3-Amino-1H-1,2,4-triazol in 300 ml siedender Propionsäure während 18 Stunden um. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird mit n-Pentan angewieben und abgesaugt. Man nimmt in Methylenechlorid auf und filtriert unter Zusatz von 5 Vol.-Prozent Methanol über eine kurze Kieselgelsäule. Das Eluat wird mit wässriger Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt, getrocknet und eingeengt. 13,0 g (32 %, bezogen auf das Nitril) Feststoff mit Schmp. 109-110°C bleiben zurück.

Nach den angegebenen Verfahren (A oder B) wurden die in den nachstehenden Tabellen näher charakterisierten (Schmelzpunkt, Aggregatzustand etc.) Wirkstoffe hergestellt. Die nicht näher charakterisierten Verbindungen können unter entsprechender Abwandlung der Rohstoffe und Anpassung der Herstellvorschriften leicht erhalten werden; sie lassen aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit eine vergleichbare Wirkung erwarten.

25

30

35

40

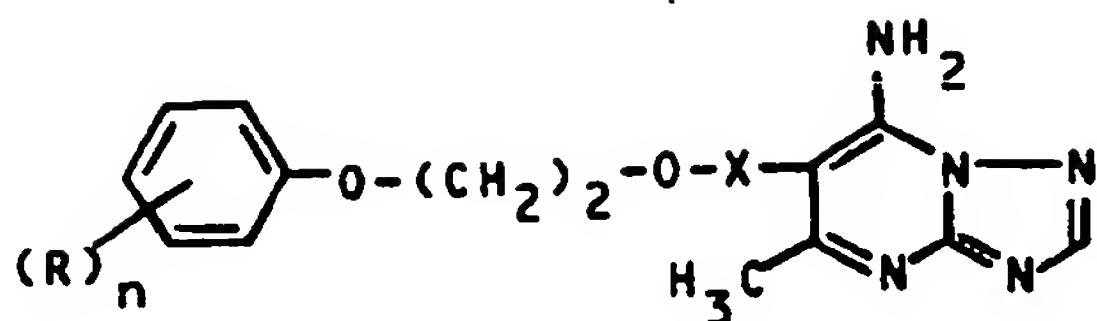
45

50

55

6

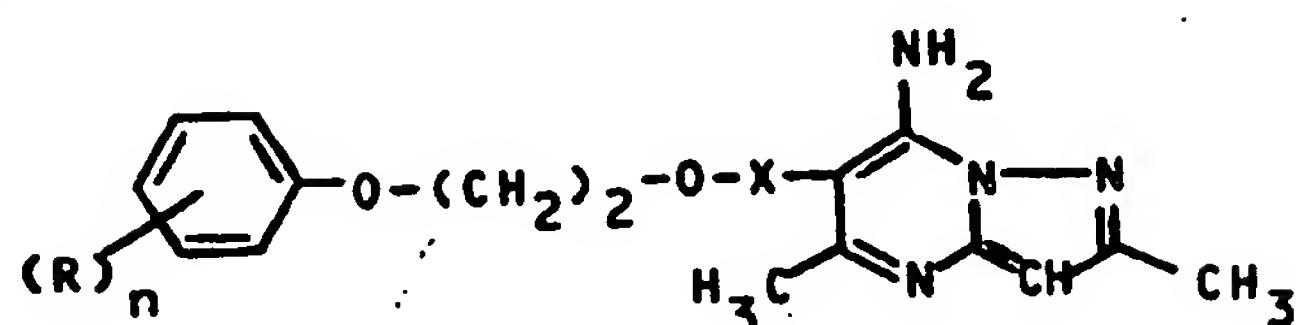
Tabelle 1 a



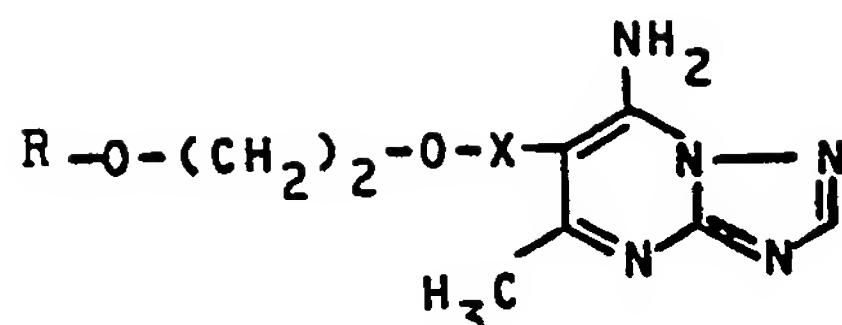
Nr.	$(R)_n$	-X-	Schmp. (°C)
1	H	$-(CH_2)_2^-$	
2	H	$-CH(CH_3)CH_2^-$	
3	H	$-(CH_2)_3^-$	157-158
4	H	$-(CH_2)_4^-$	
5	H	$-(CH_2)_5^-$	
6	2,4,6-Cl <sub>3</sub>	$-(CH_2)_2^-$	
7	2,4,6-Cl <sub>3</sub>	$-CH(CH_3)CH_2^-$	
8	2,4,6-Cl <sub>3</sub>	$-(CH_2)_3^-$	
9	2,4,6-Cl <sub>3</sub>	$-(CH_2)_4^-$	
10	2,4,6-Cl <sub>3</sub>	$-(CH_2)_5^-$	
11	2-Cl	$-(CH_2)_2^-$	
12	2-Cl	$-CH(CH_3)CH_2^-$	
13	2-Cl	$-(CH_2)_3^-$	
14	2-Cl	$-(CH_2)_4^-$	
15	2-Cl	$-(CH_2)_5^-$	
16	4-Cl	$-(CH_2)_2^-$	
17	4-Cl	$-CH(CH_3)CH_2^-$	
18	4-Cl	$-(CH_2)_3^-$	
19	4-Cl	$-(CH_2)_4^-$	
20	4-Cl	$-(CH_2)_5^-$	
21	3-Cl	$-(CH_2)_2^-$	
22	3-Cl	$-CH(CH_3)CH_2^-$	
23	3-Cl	$-(CH_2)_3^-$	135-137
24	3-Cl	$-(CH_2)_4^-$	
25	3-Cl	$-(CH_2)_5^-$	
26	2-Br	$-(CH_2)_2^-$	
27	2-Br	$-CH(CH_3)CH_2^-$	
28	2-Br	$-(CH_2)_3^-$	161-163
29	2-Br	$-(CH_2)_4^-$	
30	2-Br	$-(CH_2)_5^-$	
31	4-Br	$-(CH_2)_2^-$	
32	4-Br	$-CH(CH_3)CH_2^-$	
33	4-Br	$-(CH_2)_3^-$	

Nr.	(R) <sub>n</sub>	-X-	Schmp. (°C)
34	4-Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
35	4-Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
36	2-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
37	2-CH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -	
38	2-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	164-166
39	2-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
40	2-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	220 (Zers.)
41	3-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
42	3-CH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -	
43	3-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	147-149
44	3-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
45	3-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
46	4-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
47	4-CH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -	
48	4-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	155-158
49	4-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
50	4-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
51	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
52	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -	
53	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	190-191
54	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
55	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	157-160
56	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
57	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -	
58	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
59	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
60	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	149-151
61	4-Cl-2-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	144-145
62	2-(1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
63	2-(sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	118-120
64	2-(sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	154-156
65	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	176-179
66	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	172-174
67	4-H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	162-163
68	4-H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> O	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -	158-160
69	4-H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
70	4-H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
71	4-H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
72	4-H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
73	4-H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> O	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -	

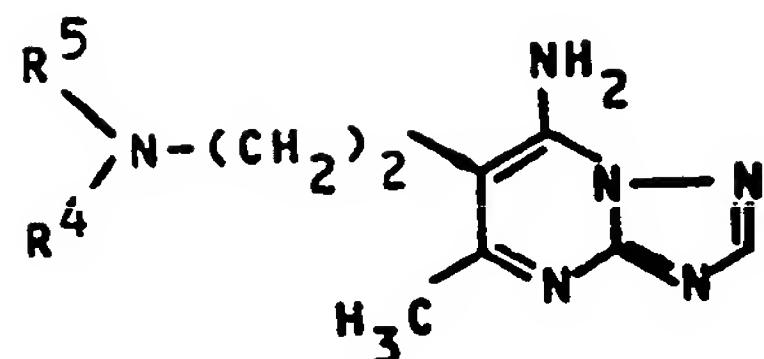
Nr.	(R) <sub>n</sub>	-X-	Schmp. (°C)
74	4-H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	156-158
75	4-H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
76	4-H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
77	2-(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	133-135
78	2-(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
79	2-(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
80	3-(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
81	3-(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
82	3-(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
83	4-(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
84	4-(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
85	4-(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
86	2-(H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -CH <sub>2</sub> )O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
87	2-(H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -CH <sub>2</sub> )O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
88	3-(H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -CH <sub>2</sub> )O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
89	3-(H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -CH <sub>2</sub> )O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
90	4-(H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -CH <sub>2</sub> )O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
91	4-(H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -CH <sub>2</sub> )O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
92	3-(H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> )N	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
93	3-(H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> )N	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	

Tabelle 1 b

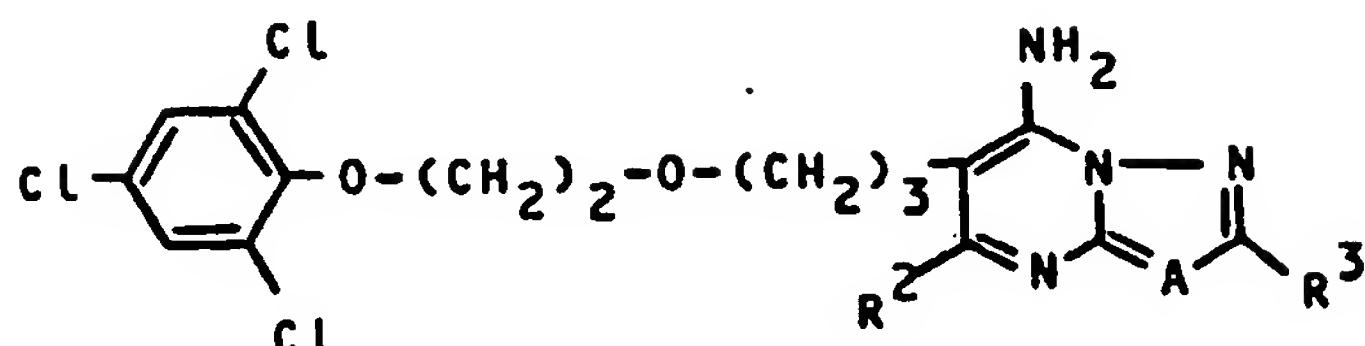
Nr.	(R) <sub>n</sub>	-X-	Schmp. (°C)
94	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	60
95	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	(51)

Tabelle 2

Nr.	R	-X-	Schmp. (°C)
96	$\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_2-$	
97	$\text{CH}_3$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	142-144
98	$\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_3-$	
99	$\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_4-$	
100	$\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_5-$	
101	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$-(\text{CH}_2)_2-$	
102	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	
103	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$-(\text{CH}_2)_3-$	
104	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$-(\text{CH}_2)_4-$	
105	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$-(\text{CH}_2)_5-$	
106	2-Ethyl-hexyl	$-(\text{CH}_2)_2-$	
107	2-Ethyl-hexyl	$-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2-$	
108	2-Ethyl-hexyl	$-(\text{CH}_2)_3-$	
109	2-Ethyl-hexyl	$-(\text{CH}_2)_4-$	
110	2-Ethyl-hexyl	$-(\text{CH}_2)_5-$	
111	3,5,5-Trimethyl-hexyl	$-(\text{CH}_2)_2-$	
112	3,5,5-Trimethyl-hexyl	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	
113	3,5,5-Trimethyl-hexyl	$-(\text{CH}_2)_3-$	
114	3,5,5-Trimethyl-hexyl	$-(\text{CH}_2)_4-$	
115	3,5,5-Trimethyl-hexyl	$-(\text{CH}_2)_5-$	
116	$n\text{-H}_9\text{C}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$	$-(\text{CH}_2)_2-$	
117	$n\text{-H}_9\text{C}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	Harz
118	$n\text{-H}_9\text{C}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$	$-(\text{CH}_2)_3-$	
119	$n\text{-H}_9\text{C}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$	$-(\text{CH}_2)_4-$	
120	$n\text{-H}_9\text{C}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$	$-(\text{CH}_2)_5-$	
121	$n\text{-H}_9\text{C}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	
122	$\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ $\text{H}_5\text{C}_2-\text{CH}-n\text{-C}_4\text{H}_9$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	
123	$(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{t-C}_4\text{H}_9$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	

Tabelle 3

Nr.	R <sup>5</sup>	R <sup>4</sup>	Schmp. (°C)
124	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	139-140
125	3,5,5-Trimethylhexyl-	CH <sub>3</sub> -	109-110

Tabelle 4

Nr.	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	Schmp. (°C)
126	H	H	N	
127	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N	
128	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH	
129	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C-Br	

Die neuen Wirkstoffe zeigen eine starke fungitoxische Wirksamkeit gegen phytopathogene Pilze, insbesondere aus der Klasse der Phycomyceten. Die neuen Verbindungen sind daher beispielweise geeignet zur Bekämpfung von Phytophthora infestans an Tomaten und Kartoffeln, Phytophthora parasitica an Erdbeeren, Phytophthora cactorum an Äpfeln, Pseudoperonospora cubensis an Gurken, Pseudoperonospora humuli an Hopfen, Peronospora destructor an Zwiebeln, Peronospora sparsa an Rosen, Peronospora tabacina an Tabak, Plasmopara viticola an Reben, Plasmopara halstedii an Sonnenblumen, Sclerospora macrospora an Mais, Bremia lactucae an Salat, Mucor mucedo an Früchten, Rhizopus nigricans an Rüben sowie von Erysiphe graminis an Getreide, Uncinula necator an Reben, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Sphaerotheca fuliginea an Rosen, Erysiphe cichoriacearum an Gurken.

Die Wirkstoffe besitzen eine hohe Pflanzenverträglichkeit. Ein Teil der Wirkstoffe zeigt kurative Eigenschaften, d.h. die Anwendung der Mittel kann noch nach erfolgter Infektion der Pflanzen durch die Krankheitserreger vorgenommen werden, um einen sicheren Bekämpfungserfolg zu erzielen.

Die fungiziden Mittel enthalten 0,1 bis 95 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff, vorzugsweise 0,5 bis 90 %. Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,1 bis 5 kg Wirkstoff je ha.

Die Wirkstoffe können auch zusammen mit anderen Wirkstoffen z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und anderen Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. In vielen Fällen erhält man bei der Mischung mit Fungiziden auch eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; bei einer Anzahl dieser Fungizidmischungen treten auch

synergistische Effekte auf, d.h. die fungizide Wirksamkeit des Kombinationsproduktes ist größer als die der addierten Wirksamkeiten der Einzelkomponenten.		2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol
Fungizide, die mit den neuen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:		2-(Furyl-(2)-benzimidazol
Schwefel	5	2-(Thiazolyl-(4)-benzimidazol
Dithiocarbamate und deren Derivate, wie		N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydropthalimid
Ferridimethyldithiocarbamat,	10	N-Trichlormethyl-phthalimid
Zinkdimethyldithiocarbamat,		N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid
Zinkethylenbisdithiocarbamat	15	5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol
Manganethylenbisdithiocarbamat		2-Rhodanmethyliobenzthiazol
Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat	20	1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol
Tetramethylthiuramdisulfide		4-(2-Chlorphenylhydrazone)-3-methyl-5-isoxazolon,
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-ethylen-bis-dithiocarbamat)	25	Pyridin-2-thio-1-oxid,
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)		8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,
Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)	30	2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin
N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid Nitroderivate, wie		2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat	35	2-Methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carbonsäure-anilid
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat		2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat	40	2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester heterocyclische Strukturen, wie		2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat	45	2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid
2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin		N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid
O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat	50	2-Methyl-benzoësäure-anilid
5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-triazol		2-Jod-benzoësäure-anilid
2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon	55	N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetale
2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin		Piperazin-1,4-diylibis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid
1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester		1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan
		2,6-Dimethyl-N-tridetyl-morpholin bzw. dessen Salze

2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze		3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin
N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin	5	N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid
N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin		Die neuen Wirkstoffe werden beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, auch in Form von hochprozentigen wäßrigen, ölichen oder sonstigen Dispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Verstäuben, Verstreuen, Verstreichen oder Gießen ausgebracht. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in der Regel möglichst eine feine Verteilung der neuen Wirkstoffe gewährleisten.
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol	10	Zur Herstellung von direkt oder nach Emulgieren in Wasser verwendbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten und Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohleanteeröle usw., sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Benzol, Toluol, Xylool, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron usw., stark polare Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser usw. in Betracht.
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol	15	Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öldispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier-oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier-oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.
N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff	20	Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutynaphthalinsulfonsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatiertes Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxymethyle-octylphenoletether, ethoxyliertes
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon	25	
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol	30	
alpha-(2-Chlorphenyl)-alpha-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol	35	
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin	40	
Bis-(p-Chlorphenyl)-pyridinmethanol	45	
1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol	50	
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol	55	
2-Cyano-N-(ethylaminocarbonyl)-2-(methoximino)-acetamid sowie verschiedene Fungizide, wie		
Dodecylguanidinacetat		
3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutarimid Hexachlorbenzol		
DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat		
DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester		
N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton		
5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin		
3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion		

Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Ricinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropyle, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talcum, Kaolin, Attackay, Kalkstein, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Beispiele für solche Pfanzenschutzmittel-Zubereitungen sind:

I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 3 mit 100 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

II. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 8 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

III. 20 Gewichtsteile der nach Beispiel 23 erhältlichen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 30 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und Verrühren der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

IV. 20 Gewichtsteile der nach Beispiel 38 erhältlichen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfaktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an

1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und Verrühren der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

V. 20 Gewichtsteile der nach Beispiel 43 erhältlichen Verbindung werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-alpha-sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfatablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hamermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.

VI. 5 Gewichtsteile der nach Beispiel 94 erhältlichen Verbindung werden mit 95 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

VII. 30 Gewichtsteile der nach Beispiel 117 erhältlichen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprührt wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

VIII. 40 Gewichtsteile der nach Beispiel 124 erhältlichen Verbindung werden mit 30 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion.

IX. 20 Teile der nach Beispiel 23 erhältlichen Verbindung werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die folgenden Versuche belegen die biologische Wirkung der neuen Verbindungen. Zu Vergleichszwecken wurden die bekannten Wirkstoffe 7-Amino-6-phenyl-5-methyl-[1,2,4]-triazol-[1,5-a]-pyrimidin (A) (US 2 553 500) und 7-Amino-6-(4-tertiär-butoxy)-5-methyl-2-methyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin (B) (EP 141 317) verwendet.

### Versuch 1

50 50 Wirksamkeit gegen *Plasmopara viticola*

Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" werden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % 55 Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthält, besprüht. Um die Wirkungsdauer der Wirkstoffe beurteilen zu können, werden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages

10 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* (Rebenperonospora) infiziert. Danach werden die Reben zunächst für 16 Stunden in einer wasser-dampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 8 Tage in einem Gewächshaus mit Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit werden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruches abermals für 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt. Dann erfolgt die Beurteilung des Ausmaßes des Pilzausbruches auf den Blattunterseiten.

Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß beispielsweise bei der Anwendung als 0,05%ige Wirkstoffbrühe die Wirkstoffe 3, 8, 23, 38, 43, 94, 117 und 124 eine bessere fungizide Wirkung - (beispielsweise 97 %) zeigen als die bekannten Wirkstoffe (A) und (B) (beispielsweise 60 %).

### Versuch 2

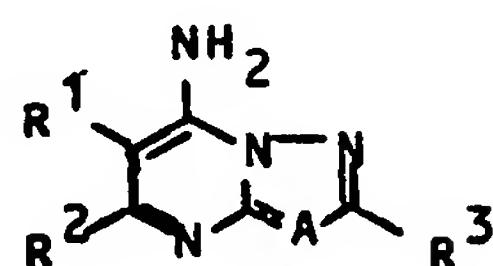
Wirksamkeit gegen *Phytophthora infestans* an Tomaten

5 Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate" werden mit wässriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthält, besprüht. Nach dem An-trocknen des Spritzbelages werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung des Pilzes *Phytophthora infestans* infiziert. Die Pflanzen werden dann in einer wasser-dampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 16 und 18°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hat sich die Krankheit auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die fungizide Wirksamkeit der Substanzen beurteilt werden kann.

10 Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß beispielsweise bei der Anwendung als 0,025%ige Wirkstoffbrühe die Wirkstoffe 8, 63 und 124 eine bessere fungizide Wirkung zeigen (beispielsweise 97 %) als der bekannte Wirkstoff B (0 %).

### Ansprüche

25 1. 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine der Formel



I,

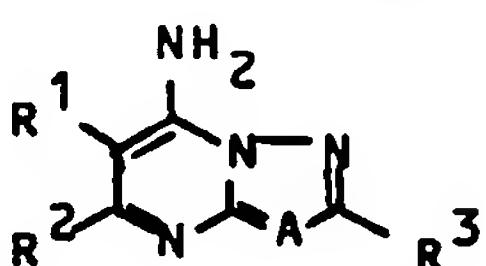
worin

R' einen Aryloxy-alkoxy-alkyl-rest, einen Alkoxy-alkoxy-alkyl-rest, einen Alkoxy-alkoxy-alkoxy-alkyl-rest oder einen Dialkyl-amino-alkyl-rest bedeutet, wobei der Arylteil unsubstituiert oder ein-oder mehrfach mit geradkettigem oder verzweigtem Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Halogen, Arylalkyl, Arylalkoxy, Dialkylamino oder Alkylarylarnino substituiert sein kann,

35 R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Alkyl und

A für =N-, =CH-, =C(Alkyl)-, =CBr- oder =CCl-steht.

40 2. Fungizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem festen oder flüssigen Trägerstoff und einem 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidin der Formel



I,

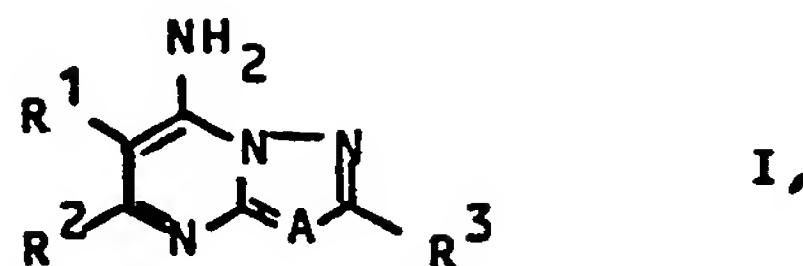
worin

R' einen Aryloxy-alkoxy-alkyl-rest, einen Alkoxy-alkoxy-alkyl-rest, einen Alkoxy-alkoxy-alkoxy-alkyl-rest oder einen Dialkyl-amino-alkyl-rest bedeutet, wobei der Arylteil unsubstituiert oder ein-oder

55 mehrfach mit geradkettigem oder verzweigtem Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Halogen, Arylalkyl, Arylalkoxy, Dialkylamino oder Alkylarylarnino substituiert sein kann,

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Alkyl und  
A für =N-, =CH-, =C(Alkyl)-, =CBr-oder =CCl-  
steht.

3. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen,  
dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder  
die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflan-  
zen, Boden oder Saatgüter behandelt mit einer  
fungizid wirksamen Menge eines 7-Amino-azolo-[1,5-a]pyrimidins der Formel



worin

R<sup>1</sup> einen Aryloxy-alkoxy-alkyl-rest, einen Alkoxy-alkoxy-alkyl-rest, einen Alkoxy-alkoxy-alkoxy-alkyl-rest oder einen Dialkyl-amino-alkyl-rest bedeutet, wobei der Arylteil unsubstituiert oder ein-oder mehrfach mit geradkettigem oder verzweigtem Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Halogen, Arylalkyl, Ary-

<sup>15</sup> lalkoxy, Dialkylamino oder Alkylarylamino substi-  
tuiert sein kann,

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Alkyl und

<sup>20</sup> A für =N-, =CH-, =C(Alkyl)-, =CBr-oder =CCl-  
steht.

26

30

35

40

45

50

55

16



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 86112217.4									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)									
D, A	<u>EP - A2 - 0 141 317</u> (BASF AKTIEN-GESELLSCHAFT) * Ansprüche 1-4 * --	1-3	C 07 D 487/04 A 01 N 43/90 (C 07 D 487/04 C 07 D 249:00									
A	<u>DE - A - 2 257 547</u> (INTERNATIONAL CHEMICAL & NUCLEAR CORP.) * Anspruch 1 * --	1	C 07 D 239:00 (C 07 D 487/04 C 07 D 239:00 C 07 D 231:00)									
A	<u>DE - A - 1 695 525</u> (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.) * Anspruch 1 * --	1										
A	<u>DE - A - 1 620 694</u> (VEB DEUTSCHES HYDRIERWERK RODLEBEN) * Anspruch 1 * --	1										
A	<u>EP - A2 - 0 071 792</u> (BASF AKTIEN-GESELLSCHAFT) * Ansprüche 1-5 * -----	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)  C 07 D 487/00									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort WIEN</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche 13-11-1986</td> <td style="width: 34%;">Prüfer PETROUSEK</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b>            X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet            Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie            A : technologischer Hintergrund            O : nichtschriftliche Offenbarung            P : Zwischenliteratur            T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze         </td> </tr> <tr> <td colspan="3">           E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist            D : in der Anmeldung angeführtes Dokument            L : aus andern Gründen angeführtes Dokument            &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument         </td> </tr> </table>				Recherchenort WIEN	Abschlußdatum der Recherche 13-11-1986	Prüfer PETROUSEK	<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		
Recherchenort WIEN	Abschlußdatum der Recherche 13-11-1986	Prüfer PETROUSEK										
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze												
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument												

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**